

Prior Art 1

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-92800

⑪ Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和63年(1988)4月23日
D 21 H 3/38	1 0 1	7633-4L	
// C 08 F 220/04	MLU	8620-4J	
220/34	MMR	8620-4J	
220/56	MNC	8620-4J	
220/60	MNH	8620-4J	
C 08 L 33/26	L J V	7167-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 紙力増強剤

⑮ 特 願 昭61-236266

⑯ 出 願 昭61(1986)10月6日

⑰ 発 明 者 小 川 正 富 千葉県市原市八幡海岸通17-2 デイック・ハーキュレス株式会社研究所内

⑱ 発 明 者 村 田 満 広 千葉県市原市八幡海岸通17-2 デイック・ハーキュレス株式会社研究所内

⑲ 発 明 者 成 嶋 真 弓 千葉県市原市八幡海岸通17-2 デイック・ハーキュレス株式会社研究所内

⑳ 出 願 人 デイック・ハーキュレス株式会社 東京都中央区日本橋3丁目7番20号

㉑ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

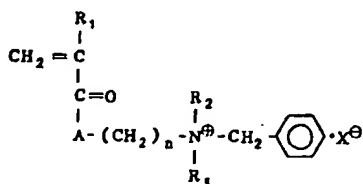
明 細 書

1. 発明の名称

紙力増強剤

2. 特許請求の範囲

1. (a) 一般式 (I)



(式中 R₁ は H または CH₃、R₂ 及び R₃ は各々炭素原子数 1 ~ 2 のアルキル基、A は炭素原子または NH、n は 2、3、または 4 の整数、X[⊖] はアニオン性対イオンを表わす) で表わされる単量体、0.5 ~ 1.0 モル %、

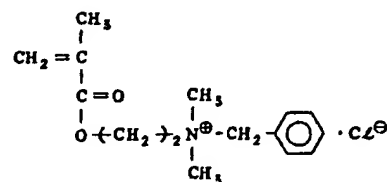
(b) α, β - 不飽和モノカルボン酸および / または α, β - 不飽和ジカルボン酸単量体あるいはそれらの塩類、0.2 ~ 5 モル %、

(c) アクリルアミドおよび / またはメタク

リルアミド単量体、85 ~ 99.3 モル %、

を構成単量体成分とする水溶性共重合体を有効成分とすることを特徴とする紙力増強剤。

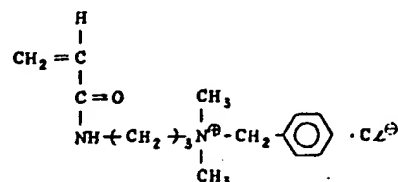
2. 前記 (a) 単量体が次式



で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第

1 項記載の紙力増強剤。

3. 前記 (a) 単量体が次式



で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第

1 項記載の紙力増強剤。

4. 前記(b) α, β -不飽和ジカルボン酸単量体がイタコン酸および/またはその塩類であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の紙力増強剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は紙力増強剤に関する。

さらに詳細には、例えば海水のような多量の電解質物質が共存する抄紙系において紙力増強効果が優れる紙力増強剤に関する。

〔従来の技術〕

近年紙の原料である森林資源の供給が不足し、その代替として古紙の使用比率が高まっている。古紙の使用比率の高まりに起因する紙力の低下を補うため種々の紙力増強剤が使用されている。

とりわけ乾燥紙力を増加させる乾燥紙力増強剤としてはポリアクリルアミド系のポリマーが広く用いられている。

しかし、パルプ原料の古紙中に含まれる各種電

解質物質の抄紙用水への溶解および製紙プロセスのクロード化に伴い前記電解質物質が蓄積することにより、抄紙用水中に多量の電解質物質が存在する場合、あるいは海水のような多量の電解質物質を含んだ工業用水、河川水を抄紙用水に用いなければならない場合、前記ポリアクリルアミド系のポリマーの効果が発現しにくく、十分なる紙力増強効果を発揮できないという問題があった。

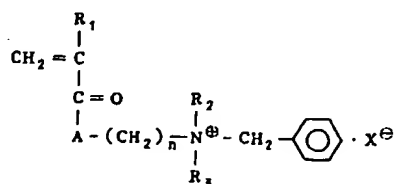
〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の解決課題は、紙および板紙の抄紙において多量の電解質物質の存在する場合でも優れた紙力増強効果を呈する紙力増強剤を提供することにある。

〔問題を解決するための手段〕

本発明は前記問題点の解決手段として、

(a) 一般式〔1〕



(式中 R_1 は H または CH_3 、 R_2 及び R_3 は各々炭素原子数 1～2 のアルキル基、A は酸素原子または NH、n は 2、3、または 4 の整数、 X^{\ominus} はアニオン性対イオンを要わず) で表わされる単量体、0.5～10 モル %、

(b) α, β -不飽和モノカルボン酸および/または α, β -不飽和ジカルボン酸単量体あるいはそれらの塩類、0.2～5 モル %、

(c) アクリルアミドおよび/またはメタクリルアミド単量体、85～99.3 モル %、

を構成単量体成分とする水溶性共重合体を有効成分とすることを特徴とする紙力増強剤を提供する。

カチオン性の(a)単量体としてはジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等の塩化ベンジル[※]による4級化物が挙げられる。とりわけジメチルアミノエチルメタクリレートあるいはジメチルアミノプロピルアクリルアミドの塩化ベンジルによる4級化物が好ましい。

アニオン性の(b)単量体としてはアクリル酸、メタクリル酸、などの α, β -不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、などの α, β -不飽和ジカルボン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられるが、とりわけイタコン酸およびその塩類が最も優れた効果を有している。勿論、これらを組合せて併用しても良い。

また前記三成分以外にジメチルアミノエチルメタクリレート等のカチオン性単量体をカチオン性

単量体である(a)単量体と併用して用いる事あるいは重合体の水溶性を害しない程度の量のステレン、アクリロニトリル、アクリル酸エチル等の疎水性単量体を共重合成分として用いる事も本発明を妨げるものではない。本発明の紙力増強剤は従来公知の重合反応によって合成する事ができる。即ち、所定量の前記(a)、(b)、(c)単量体を仕込んだ水溶液にイソプロピルアルコール、アリルアルコール、アリルスルホン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウムの如き公知慣用の連鎖移動剤を適宜使用し、単量体濃度5〜30重量%、重合開始pH3〜6にて過硫酸アンモニウム過硫酸ナトリウム過硫酸カリウム等のラジカル重合開始剤、あるいはこれらの過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムの如き還元剤とを組合せたレドックス系重合開始剤を加えて不活性ガス下温度35〜95℃で1〜10時間加温撹拌することにより得られる。

本発明の共重合体は、15重量%溶液において、300〜100,000 cps (25℃、ブルック・フィールド粘度)の粘度を有するものがよく、特に800〜

30,000 cps が好ましい。

300 cps 以下という極度に低粘度(低分子量)の場合は紙力増強効果が劣り、また100,000 cps 以上の極度に高粘度(高分子量)の場合は過度の凝集を起して地合を乱すため紙力低下等の悪影響を及ぼす。

カチオン性の(a)単量体の量は0.5〜10モル%が好ましい。これが0.5モル%以下ではパルプへの定着力が不十分であり、また10モル%以上ではカルバモイル基を供する(メタ)アクリルアミド量が減少するだけでなく多量の疎水基が存在するため水素結合を阻害するので却って紙力を低下させることになる。

アニオン性の(b)単量体の α, β -不飽和カルボン酸は、カチオン部位あるいは抄紙薬品として多用されている硫酸アルミニウムに由来するアルミニウムイオンとイオン結合を形成するアニオン部位を供する。 α, β -不飽和カルボン酸は0.2〜5モル%が好ましく0.2モル%以下ではイオン結合を形成するには不十分であり、5モル%以上ではパ

ルプ、特に微細繊維状のパルプを分散させ歩留りに悪影響を及ぼす傾向が見られ好ましくない。

また(b)単量体としては α, β -不飽和モノカルボン酸より α, β -不飽和ジカルボン酸が好ましく、さらに α, β -不飽和ジカルボン酸の中ではイタコン酸が最も好ましい。

本発明の紙力増強剤はパルプの水性分散液のパルプ乾燥重量に対して、0.05〜4重量%添加して使用される。この紙力増強剤が抄紙工程で添加使用される場所は、パルプが水に良く分散している状態である所であればいずれでも良い。抄造時に公知のサイズ剤、紙力増強剤、予水性向上剤等を併用することは何らさしつかえない。

〔作用〕

本発明の紙力増強剤は多量の電解質物質、塩類が存在する系においても優れた紙力増強効果を示す。

紙力増強剤が十分な紙力増強効果を発現する重要な因子としてパルプへの定着力、紙力増強剤中のカチオン部位とアニオン部位間のイオン結合力抄紙系中のアルミニウムイオンと結合する紙力増強剤中のアニオン部位との結合力および紙力増強作用を発揮する水素結合形成能力に関係するカルバモイル基の構成量が挙げられる。

パルプへの定着は、負に帯電しているパルプと高分子電解質物質である紙力増強剤のカチオン部位との静電的イオン結合によるものと言われている。多量の電解質物質の入った系では共存する多量のイオンのため十分にパルプへの定着が起らず、その結果として紙力増強効果が発揮しえないが、本発明の紙力増強剤はカチオン部位を構成する(a)単量体中に疎水的なベンジル基を含み、このベンジル基部分がパルプの疎水部に吸着し易くなるこ

とが紙力増強剤のパルプへの定着向上に貢献していると考えられる。

また(b)単量体の α, β -不飽和カルボン酸はアルミニウムイオンとイオン結合を形成するアニオン部位を提供する。(b)単量体においては α, β -不飽和モノカルボン酸よりも α, β -不飽和ジカルボン酸が優れているが、これは当該共重合体分子間におけるカチオン性官能基とのイオン結合あるいは硫酸バンド(硫酸アルミニウム)に由来するアルミニウムイオンとのイオン結合が一層強固であり、また当該共重合体に導入すべきアニオン性単量体の量をモノカルボン酸に比して多官能性である分だけ低減させることが可能であり、その結果紙力の向上、増強に貢献すると思われるアクリルアミド部分が增大するためと考えられる。

(実施例)

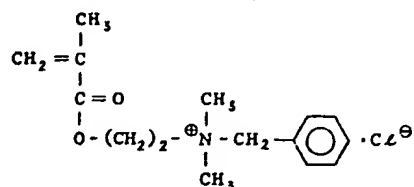
以下に本発明の紙力増強剤の実施例および応用例を示すが、本発明は決してこの実施例のみに限定されるものではない。以下において多とあるのは特に断りのない限りすべて重量多である。

移動剤の量は適宜変えて行った。

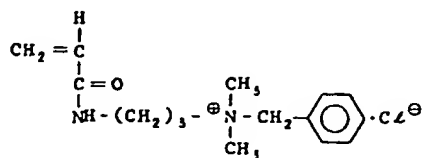
実施例で得られた共重合体の物性を第1表に示す。

第1表および第2表における各単量体 $a_1, a_2, b_1, b_2, b_3, c_1, c_2, d_1, d_2, d_3$ は次の通りである。

a_1 ... β -メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド



a_2 ... 3-アクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド



<実施例1>

攪拌機、温度計、還流冷却管及び窒素ガス導入管を付した1ℓ四つ口フラスコに脱イオン水663.1g, 50多アクリルアミド水溶液243.2g, β -メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライドの80多水溶液19.16g, イタコン酸4.68g, 2多次亜リン酸ナトリウム水溶液12.95gを仕込み次いで15多水酸化ナトリウム水溶液にてpH4.0に調整した後、窒素ガス導入下60℃に昇温し、5多過硫酸アンモニウム水溶液4.11gを加え重合反応を開始した。その後75℃に3時間保温して重合反応を完了させた。

かくして得られた重合体は不揮発分15.5多, 25℃ブルック・フィールド粘度7200cP, pH4.3の透明な水溶液であった。これを共重合体Aとする。

<実施例2～8>

第1表記載の構成単量体成分の配合にて、実施例1と同様な重合反応を行ない共重合体水溶液B～Iを得た。なお同程度の粘度を得るために連鎖

b_1 ... イタコン酸

b_2 ... マレイン酸

b_3 ... アクリル酸

c_1 ... アクリルアミド

c_2 ... メタクリルアミド

d_1 ... ジメチルアミノエチルメタクリレート

d_2 ... 上記 d_1 の CH_3C_2 による4級化物

(β -メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド)

d_3 ... ジメチルアミノプロピルアクリルアミド

第 1 表

共重合体 %	構成単量体組成 (モル%)				物 性	
	(a)単量体	(b)単量体	(c)単量体	(a),(b),(c) 以外の単量体	不揮発分 %	粘 度 25℃ (cps)
A	a ₁ 3	b ₁ 2	c ₁ 95	—	15.5	7200
B	a ₁ 1	b ₁ 2	c ₁ 97	—	15.1	8600
C	a ₁ 5	b ₁ 2	c ₁ 93	—	15.3	7200
D	a ₁ 10	b ₁ 2	c ₁ 88	—	15.3	9100
E	a ₁ 3	b ₁ 1	c ₁ 76 C ₂ 20	—	15.1	7000
F	a ₁ 3	b ₁ 4	c ₁ 83 C ₂ 10	—	15.5	7400
G	a ₁ 3	b ₂ 2	c ₁ 95	—	15.3	7200
H	a ₂ 3	b ₁ 2	c ₁ 95	—	15.6	7400
I	a ₁ 3	b ₃ 4	c ₁ 93	—	15.1	7400
J	a ₁ 4	b ₁ 2	c ₁ 93	d ₁ 1	15.2	7600
K	a ₂ 4	b ₁ 2	c ₁ 93	d ₃ 1	15.4	7200

第 2 表

共重合体 %	構成単量体組成 (モル%)				物 性	
	(a)単量体	(b)単量体	(c)単量体	(a),(b),(c) 以外の単量体	不揮発分 %	粘 度 25℃ (cps)
a	—	b ₁ 2	c ₁ 98	—	15.2	6800
b	a ₁ 20	b ₁ 2	c ₁ 78	—	15.2	7200
c	a ₁ 3	—	c ₁ 97	—	15.0	8400
d	a ₁ 3	b ₁ 8	c ₁ 79 C ₂ 10	—	15.8	7800
e	—	b ₁ 2	c ₁ 95	d ₁ 3	15.0	7200
f	—	b ₁ 2	c ₁ 95	d ₂ 3	15.2	7500
g	—	b ₁ 2	c ₁ 95	d ₃ 3	15.4	7600

< 比較例 1 ~ 8 >

第 2 表記載の構成単量体成分の配合に従い、実施例 1 と同様の重合反応を行ない、共重合体水溶液 a ~ g を得た。この場合も、連鎖移動剤の量は適宜変えて行った。

比較例で得られた共重合体の物性を第 2 表に示す。

< 応用例 1 >

多量の電解質物質を含む抄紙系において、本発明の紙力増強剤がどのような効果を呈するかを明らかにするために抄紙用水として水道水/海水 = 8/2 (電導度 8200 $\mu\text{V}/\text{cm}$ 、硬度 1300 ppm) を使用し、カナディアン・スタンダード・フリーネス (以下 CSF と略記する) 399 ml の段ボール古紙の 2.5% 水性分散液に硫酸バンドを 2.0% (対パルプ乾燥重量基準、以下同様) 加えた後、実施例および比較例で得られた各々の共重合体をそれぞれ 1.0% 加えた。このパルプスラリーを 0.33% に希釈し、ノーブル・アンド・ウッド製の手抄き装置にて、抄紙し (抄紙時間 5.0)、次いでドラム・ドライヤーにて 110℃、1.5 分間乾燥させ、坪量 $82 \pm 2 \text{ g}/\text{m}^2$ の手抄き紙 (I) および坪量 $165 \pm 3 \text{ g}/\text{m}^2$ の手抄き紙 (II) を得た。得られた手抄き紙は 20℃、相対湿度 65% の条件下で 24 時間調湿した後、手抄き紙 (I) については「比強度強さ」、手抄き紙 (II) については「比圧縮強さ」および「平面圧縮強さ」を測定した。結果を第 3

表に示す。なお各応用例における物性の測定は下記の方法に準じて行った。

比破裂強さ… JIS P-8112

比圧縮強さ… JIS P-8126

比平面圧縮強さ… Japan. Tappl紙パルプ試験方法

底29-78「段ボール用中芯の平面圧縮強さ試験方法」において、段々なり後相対湿度65%温度20℃の恒温恒湿室にて24時間調整した後測定を行った。

裂断長… JIS P-8113

第3表

共重合体 底		比破裂強さ	比圧縮強さ	比平面圧縮強さ
本 発 明	A	3.9 7	2 2.9	1 7.1
	B	3.8 5	2 2.1	1 6.8
	C	3.8 8	2 2.9	1 6.9
	D	3.8 4	2 2.1	1 7.0
	E	3.7 1	2 2.8	1 6.8
	F	4.0 1	2 3.9	1 6.8
	G	3.7 5	2 2.4	1 6.9
	H	3.8 5	2 2.6	1 7.1
	I	3.6 0	2 1.1	1 6.2
	J	3.8 3	2 2.5	1 6.9
	K	3.8 0	2 2.2	1 7.0
比 較 例	a	3.4 4	1 8.8	1 5.5
	b	3.5 6	1 8.9	1 5.8
	c	3.3 1	2 0.9	1 5.9
	d	3.5 9	2 1.2	1 5.7
	e	3.4 3	2 0.3	1 4.5
	f	3.4 1	1 9.9	1 5.8
	g	3.4 8	2 0.2	1 5.5
無添加		2.9 2	1 8.3	1 3.4

第3表から本発明の紙力増強剤が多量に電解質物質を含む系において優れた紙力増強効果を示す事が明らかである。

<応用例2>

抄紙工程のクローズド化が進行し多量の電解質物質を含む系における本発明の紙力増強剤がどのような効果を示すかを明らかにするために抄紙用水として各種の塩(注1)を含む含塩水道水を調製してこれを使用し、CSF383mlの段ボール古紙を用いて応用例1と同様の方法により紙を抄紙し、その測定を行った。結果を第4表に示す。同表より、塩が多く蓄積した抄紙系においても、本発明の紙力増強剤が優れた紙力増強効果を示す事が明らかである。

注1) 含塩水道水

水道水10ℓ中に以下の塩を含む。

Na_2SO_4	6.8g
CaCl_2	5.0g
MgCl_2	1.7g
K_2SO_4	0.6g

電導度 1900 $\mu\text{V}/\text{cm}$ 、硬度 630 ppm

第4表

共重合体 系		比破裂強さ	比圧縮強さ	比平面圧縮強さ
本 発 明	A	3.7 7	2 3.3	1 6.6
	B	3.7 0	2 3.9	1 6.5
	C	3.7 4	2 3.9	1 6.3
	D	3.7 2	2 3.2	1 6.4
	E	3.6 5	2 2.8	1 6.9
	F	3.7 0	2 2.7	1 6.5
	G	3.6 9	2 2.7	1 6.4
	H	3.7 5	2 3.1	1 6.7
	I	3.4 8	2 2.5	1 6.0
	J	3.7 2	2 3.1	1 6.2
	K	3.7 3	2 3.5	1 6.4
比 較 例	a	3.2 0	2 1.9	1 4.8
	b	2.9 3	2 1.5	1 4.9
	c	3.2 5	2 1.6	1 5.4
	d	3.1 2	2 1.8	1 5.3
	e	3.4 3	2 2.4	1 5.8
	f	3.3 8	2 2.3	1 5.7
	g	3.4 1	2 2.0	1 5.5
無添加		2.4 9	1 8.0	1 2.4

＜応用例3＞

流送未晒クラフトパルプを用いた抄紙系における本発明の紙力増強剤がどのような効果を呈するかを明らかにするためにCSF 532 mlの流送未晒クラフトパルプの2.5%水性分散液（スラリーpH 10.5、電導度820 $\mu\text{V}/\text{cm}$ ）に硫酸バンドを0.3%、実施例および比較例で得られた各々の共重合体をそれぞれ0.4%加えた。このパルプスラリーを0.33%に希釈し、ノーブル・アンド・ウッド製の手抄き装置にて抄紙し（抄紙時pH 8.0）次いでドラムドライヤーにて110℃、1.5分間乾燥させ、坪量75 \pm 2 g/m^2 の手抄き紙(Ⅰ)および坪量150 \pm 2 g/m^2 の手抄き紙(Ⅱ)を得た。

得られた手抄き紙は、20℃、相対湿度65%の条件下で24時間調湿した後、手抄き紙(Ⅰ)については「裂断長」、手抄き紙(Ⅱ)については「比圧破強さ」を測定した。結果を第5表に示す。同表よりリグニンソーダ等を多量に含んでいる流送未晒クラフトパルプにおいても本発明の紙力増強剤は優れた紙力増強効果を示すことが明らかである。

第5表

共重合体系		裂断長 (kg)	比圧破強さ
本 発 明	A	8.23	23.7
	B	8.14	23.2
	C	8.25	24.1
	D	8.11	24.2
	E	8.22	23.4
	F	8.06	24.4
	G	8.10	23.2
	H	8.15	23.7
	I	8.02	23.1
	J	8.18	23.9
	K	8.22	24.0
比 較 例	a	7.99	23.0
	b	8.02	22.7
	c	7.97	22.4
	d	8.00	22.8
	e	7.99	22.6
	f	7.98	22.5
	g	7.96	22.7
無添加		7.93	22.0

＜応用例4＞

石膏ボード原紙における本発明の紙力増強剤がどのような効果を呈するかを明らかにするために、石膏ボード原紙製造会社より入手したパルプ(注2)を用いてその2.5%水性分散液にケン化ロジンサイズ（ディック・ハーキュレス（株）製 PFP）を1.0%、硫酸バンドを2.5%加え、次いで実施例および比較例で得られた各々の共重合体をそれぞれ0.3%加えた。

このパルプスラリーを0.33%に希釈し、ノーブル・アンド・ウッド製の手抄き装置にて抄紙し、抄紙時pH 5.5）次いでドラムドライヤーにて110℃、1.5分間乾燥させ、坪量160 \pm 2 g/m^2 の手抄き紙を得た。得られた手抄き紙は20℃、相対湿度65%の条件下で24時間調湿した後「裂断長」、「比破強さ」を測定した。結果を第6表に示す。

同表より石膏ボード原紙においても、本発明の紙力増強剤は優れた紙力増強効果を示すことが明らかである。

注2) パルプは新聞古紙と雑誌古紙（CSF 160 ml）、が混合されておりこのパルプスラリーの性状分析値は次の通りである。

pH	6.6
電導度	770 $\mu\text{V}/\text{cm}$
全硬度	430 ppm
全酸度	25 ppm
全アルカリ度	290 ppm
硫酸イオン	510 ppm
塩素イオン	27 ppm
ナトリウムイオン	64 ppm
カルシウムイオン	130 ppm
カリウムイオン	22 ppm

第 6 表

共重合体名	裂断長 (km)	比破裂強さ
本 発 明	A	2.90
	B	2.92
	C	2.96
	D	2.85
	E	2.82
	F	2.87
	G	2.84
	H	2.89
	I	2.80
	J	2.86
	K	2.90
比 較 例	a	2.55
	b	2.60
	c	2.65
	d	2.68
	e	2.72
	f	2.68
	g	2.69
無添加	2.47	1.23

< 応用例 5 >

抄紙工程をクローム化した実際の系における本発明の低力増強剤がどのような効果を呈するかを明らかにするために、クローム化の進んだ都市近郊の板紙製造会社より入手したパルプ(注3)を用いてその2.5%水性分散液に硫酸バンド1.0%を加え、次いで、実施例および比較例で得られた各々の共重合体をそれぞれ0.4%加えた。このパルプスラリーを0.33%に希釈し、ノーブル・ブンド・ウッド製の手抄き装置にて抄紙し(抄紙時pH4.5)、次いでドラムドライヤーにて、110℃、1.5分間乾燥させ坪量 $80 \pm 2 \text{ g/m}^2$ の手抄き紙(I)および坪量 $160 \pm 2 \text{ g/m}^2$ の手抄き紙(II)を得た。得られた手抄き紙は20℃相対湿度65%の条件下で24時間調湿した後、手抄き紙(I)については「比破裂強さ」、手抄き紙(II)については「比圧縮強さ」を測定した。結果を第7表に示す。

同業より製紙会社で使用されている塩解質物質を多量に含んでいるパルプを用いても、本発明低力増強剤が優れた低力増強効果を示す事は明らか

である。

注3) パルプは段ボール古紙(CSF 416 ml)

であり、このパルプスラリーの性状分析値は次の通りである。

pH	4.4
電導度	3340 $\mu\text{V/cm}$
全硬度	1250 ppm
全酸度	555 ppm
全アルカリ度	0 ppm
硫酸イオン	440 ppm
塩素イオン	38 ppm
ナトリウムイオン	42 ppm
カルシウムイオン	68 ppm

第 7 表

共重合体名	比破裂強さ	比圧縮強さ
本 発 明	A	2.66
	B	2.60
	C	2.65
	D	2.63
	E	2.65
	F	2.68
	G	2.62
	H	2.65
	I	2.60
	J	2.67
	K	2.64
比 較 例	a	2.40
	b	2.44
	c	2.50
	d	2.52
	e	2.53
	f	2.50
	g	2.52
無添加	2.37	1.47

昭和61年12月7日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

〔発明の効果〕

本発明の紙力増強剤は、多量の電解質物質が含まれている抄紙系において優れた紙力増強効果を与えることができる。

代理人 弁理士 高橋 勝利

1 事件の表示

昭和61年特許願第236266号

2 発明の名称

紙力増強剤

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒103 東京都中央区日本橋3丁目7番20号

ディック・ハーキュレス株式会社

代表者 川 井 一 行

4 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

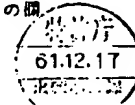
大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03)272-4511(大代表)

(8878) 弁理士 高橋 勝利

5 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



6 補正の内容

(1) 明細書第12頁5行の

「メタクリロイルオキシエチルジメチル、ベン
ジル」を

「メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジ
ル」に補正する。

(2) 明細書第18頁5行、第21頁21行、

第23頁6行、第26頁6行および第29頁
6行の

「 $\mu V/cm$ 」を

「 $\mu V/cm$ 」に補正する。

(3) 明細書第26頁6行および第29頁6行の

「電導板」を

「電導底」に補正する。

以 上

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第5区分
 【発行日】平成6年(1994)9月20日

【公開番号】特開昭63-92800
 【公開日】昭和63年(1988)4月23日
 【年通号数】公開特許公報63-928
 【出願番号】特願昭61-236266
 【国際特許分類第5版】

D21H 17/37
 // C08F 220/06 MLV 7242-4J
 220/36 MMR 7242-4J
 220/56 MNC 7242-4J
 220/60 MNH 7242-4J
 C08L 33/26 LJV 7921-4J
 【F I】
 D21H 3/38 101 7199-3B

手続補正書(自発)

平成6年3月7日

特許庁長官 藤 生 渡 殿

1. 事件の表示
 昭和51年特許願第236266号
2. 発明の名称
 紙力増強剤
3. 補正をとする者
 事件との関係 特許出願人
 東京都中央区日本橋3丁目7番20号
 日本ビー・エム・シー株式会社
 代表者 川 井 一 行
4. 代理人 中105
 東京都港区西新橋2丁目13番16号多田ビル
 (8111) 弁理士 佐 野 正
 電話番号 東京(3501)2872
 (ほか1名)
5. 補正命令の日付 自発
6. 補正により増加する発明の数 なし
7. 補正の対象
 「明細書の特許請求の範囲の図」
 「明細書の発明の詳細な説明の図」
8. 補正の内容

(1) 明細書第1頁第4行ないし第3頁第5行の「2. 特許請求の範囲」を別紙のとおり補正する。

(2) 明細書第3頁第8行ないし第11頁第15行に、

「本発明は、・・・られる。」とあるを、

「本発明は、多量の電解質物質が共存する抄紙系において紙力増強効果が優れる紙力増強剤に関する。

(従来の技術)

近年、紙の原料である森林資源が不足し、その代替として古紙の使用比率が高まっている。このような古紙を製紙原料に用いると、各種電解質物質が抄紙用水に溶解し、その抄紙用水が製紙プロセスのクローズド化に伴って循環使用されることによりその電解質物質が次第に蓄積され、抄紙用水に多量の電解質物質が含まれることがある。

また、雨水や多量の電解質物質を含んだ河川水、工業用水を抄紙用水に用いなければならない場合がある。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、このような多量の電解質物質を含んだ水を用いて抄紙するとともに、乾燥能力を増加させる乾燥紙力増強剤の有効成分として一般に広く用いられているポリアクリルアミド系ポリマーを含有する紙力増強剤を用いた場合、十分な紙力増強効果が得られないという問題があった。

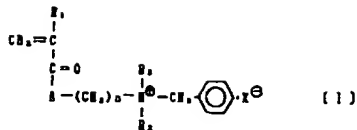
本発明の目的は、多量の電解質物質を含む水を用いた抄紙系においても優れた紙力増強効果を発揮する紙力増強剤を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は、上記課題を解決するために、

(a) 下記一般式(1)で表される分子量0.5～10セル、

特許



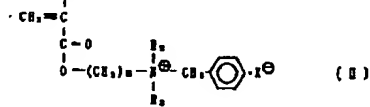
(式中、 R_1 はHまたは CH_3 、 R_2 および R_3 は各々炭素原子数1~2のアルキル基、 X は酸素原子またはNH、 n は2、3または4の整数、 X^{\ominus} はアニオン性対イオンを表わす。)

(b) α 、 β -不飽和モノカルボン酸、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸およびこれらの塩類からなる群の少なくとも1つの単量体 0.2~5モル%、

(c) アクリルアミドおよび/またはメタクリルアミド 85~99.3モル%

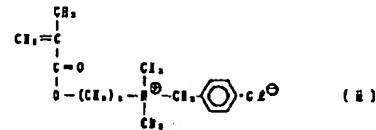
を含有する単量体成分から得られる水溶性共重合体を有効成分とすることを特徴とする低力増強剤を提供するものである。

また、上記(a)の一般式(I)の単量体が下記一般式(II)である場合の低力増強剤を提供する。この際、下記化学式(II)であることが好ましい。

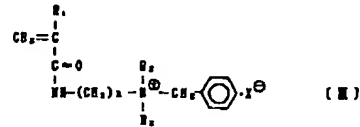


(式中、 R_1 はHまたは CH_3 、 R_2 および R_3 は各々炭素原子数1~2のアルキル基、 n は2、3または4の整数、 X^{\ominus} はアニオン性対イオン

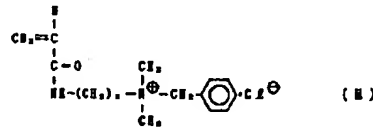
を表わす。)



また、上記(a)の一般式(I)の単量体が下記一般式(III)である場合の低力増強剤を提供する。この際、下記化学式(III)であることが好ましい。



(式中、 R_1 はHまたは CH_3 、 R_2 および R_3 は各々炭素原子数1~2のアルキル基、 n は2、3または4の整数、 X^{\ominus} はアニオン性対イオンを表わす。)



また、上記の場合において、上記(b)の α 、 β -不飽和ジカルボン酸がイタコン酸であることが好ましい。

次に本発明を詳細に説明する。

本発明の低力増強剤は、上記(a)、(b)、(c)を含有する単量体成分から得られる水溶性共重合体を有効成分とするものである。

上記(a)の一般式(I)で表される単量体はカチオン性の単量体であるが、上記一般式(II)のエステル系と上記一般式(III)のアミド系とに分けられる。

上記一般式(II)に属する具体的物質としては、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート等の塩化ベンジルによる4級化物が挙げられる。これらの内でも、上記化学式(II)で表されるジメチルアミノエチルメタクリレートの塩化ベンジルによる4級化物が好ましい。

また、上記(III)に属する具体的物質としては、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等の塩化ベンジルによる4級化物が挙げられる。これらの内でも上記化学式(III)のジメチルアミノプロピルアクリルアミドの塩化ベンジルによる4級化物が好ましい。

上記(b)の化合物はアニオン性の単量体であり、これにはアクリル酸、メタクリル酸などの α 、 β -不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの α 、 β -不飽和ジカルボン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられるが、これらの内でもイタコン酸およびその塩類が最も優れた効果を有している。勿論、これらは組合わせて併用してもよい。これらから、結局、アニオン性の単量体として、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸およびこ

れらの塩類からなる群の少なくとも1つの単量体を用いられるといっている。

上記(a)、(b)のほかは上記(c)のアクリルアミドおよび/またはメタクリルアミドが共重合成分として用いられるが、これも三成分以外に、ジメチルアミノエチルメタクリレート等のカチオン性単量体を上記(a)成分と併用して用いても良く、また、これらのほかに得ようとする水溶性共重合体の水溶性を害しない程度の量のスチレン、アクリロニトリル、アクリル酸エチル等の疎水性単量体を共重合成分に用いても良い。

上記(a)、(b)、(c)を含有する単量体成分から得られる水溶性共重合体を製造するには、これら単量体および必要に応じて上記した他の単量体を仕込んだ水溶液にイソプロピルアルコール、アミルアルコール、アミルスルホン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウムの如き公知慣用の濃縮移動剤を適宜使用し、単量体濃度5~30重量%、重合開始pH 3~6にて過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等のラジカル重合開始剤、あるいはこれらの過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムの如き還元剤とを組合わせたレドックス系開始剤を加えて不活性ガス存在下に35~95℃で1~10時間加熱攪拌することにより製造する。

このようにして得られる水溶性共重合体は、15重量%溶液において、300~100,000 cps (25℃、ブルック・フィールド粘度)の粘度を有するものが良く、特に800~30,000 cpsのものが好ましい。

300 cps未満の粘度に低粘度(低分子量)の場合には、その水溶性共重合体を有効成分とする低力増強剤は低力増強効果が劣り、また、100,000 cpsより大きい粘度に高粘度(高分子量)の場合には、

その水溶性共重合体が過度の凝集を起こして抄紙した紙の地合を悪くするためこの水溶性共重合体を有効成分とする低力増強剤は低力低下等の悪影響をもたらす。

本発明に係わる上記(a)、(b)、(c)を含有する単量体成分から得られる水溶性共重合体を得る際のこの(a)成分の単量体の量は、0.5～10モル%が好ましい。これが0.5モル%より少ないとその水溶性共重合体のパルプへの定着力が不十分であり、また、10モル%より多いとカルバミル基を提供する(メタ)アクリルアミドの共重合比率が減少するだけでなく、この(a)成分のベンジル基による多量の疎水基が存在することとなるためその水溶性共重合体とセルロース繊維との水素結合を阻害するので低力を低下させることになる。

また、上記(b)成分の α 、 β -不飽和カルボン酸は、得られる水溶性共重合体を有効成分とする低力増強剤中に存在するその共重合体等のカチオン部位あるいは抄紙用品として多用されている硫酸アルミニウム(硫酸バンド)のアルミニウムイオンとイオン結合を形成するアニオン部位を提供するものであり、その使用量は0.2～5モル%が好ましく、0.2モル%より少ないとこのイオン結合を形成するには不十分であり、5モル%より多いと得られた水溶性共重合体を用いた低力増強剤はパルプ、特に繊維縮減状のパルプを分散させパルプの歩留り等に悪影響を及ぼす傾向が見られ好ましくない。

α 、 β -不飽和カルボン酸の内、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸より α 、 β -不飽和ジカルボン酸が好ましく、その中でもイタコン酸が最も好ましい。

上記(a)、(b)、(c)を含有する単量体成分から得られる水溶性

共重合体を有効成分とする本発明の低力増強剤は、パルプの水溶性紙液のパルプ乾基重量に対して、0.05～4重量%添加して使用される。その添加場所は、抄紙工程においてパルプが水に良く分散している状態である所であればいずれでも良い。抄紙時に公知のタイズ剤、低力増強剤、滅水性向上剤等を併用することは何ら支障ない。(作用)

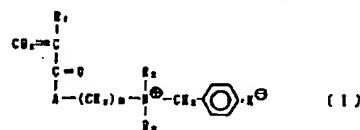
本発明に係わる水溶性共重合体はカチオン部位とアニオン部位の両方を持ち、そのカチオン部位が負に帯電しているパルプとの静電的イオン結合をすることにより、パルプへの定着力が優れ、また、その共重合体同士がそのカチオン部位とアニオン部位間のイオン結合により強く結合し、また、抄紙系に硫酸アルミニウムを用いた場合にはパルプに定着されるアルミニウムイオンとその水溶性共重合体のアニオン部位が結合し、さらには(メタ)アクリルアミド成分による構成量のカルバミル基のパルプのセルロース繊維との水素結合形成能力により低力増強効果を示すと考えられる。この際、抄紙系に多量の電解質物質が存在すると、上記のイオン結合が妨げられ、このイオン結合によるその水溶性共重合体のパルプへの定着が妨げられるが、上記(a)成分の疎水的なベンジル基がパルプのセルロース繊維の疎水層へ吸着し易くなるため、低力増強効果が強調されるものと考えられる。

この際、上記(b)成分として α 、 β -不飽和モノカルボン酸を用いないで、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸を用いると、得られる水溶性共重合体同士におけるカチオン部位とのイオン結合や、硫酸アルミニウムを併用する場合にはアルミニウムイオンとのイオン結合が一層強固になり、また、2官能性の酸であるのでその水溶性共重合

体に占める共重合比率を少なくしても同じ数のアニオン部位を得ることができ、その少ない分だけ上記した水素結合形成能力のある(メタ)アクリルアミドの共重合比率を高めることができるので、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸を用いるよりも低力増強効果が優れると考えられる。)と補正する。

2. 特許請求の範囲

1. (a) 下記一般式(1)で表される単量体0.5～10モル%、



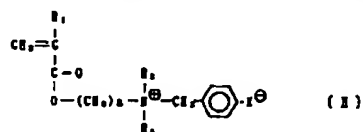
(式中、 R_1 はHまたは CH_3 、 R_2 および R_3 は各々炭素原子数1～2のアルキル基、 A は酸素原子またはH、 n は2、3または4の整数、 I^- はアニオン性対イオンを表す。)

(b) α 、 β -不飽和モノカルボン酸、 α 、 β -ジカルボン酸およびこれらの塩類からなる群の少なくとも1つの単量体0.2～5モル%、

(c) アクリルアミドおよび/またはメタクリルアミド85～99.8モル%

を含有する単量体成分から得られる水溶性共重合体を有効成分とすることを特徴とする低力増強剤。

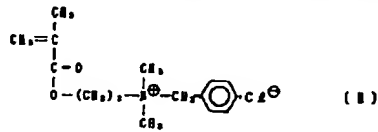
2. (a)の一般式(1)で表される単量体が下記一般式(2)で表される単量体である特許請求の範囲第1項記載の低力増強剤。



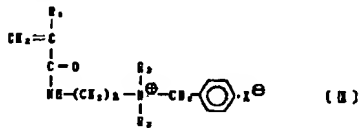
(式中、 R_1 はHまたは CH_3 、 R_2 および R_3 は各々炭素原子数1～2

のアルキル基、 n は2、3または4の整数、 I^{\ominus} はアニオン性対イオンを表わす。）

3. 一般式(Ⅰ)で表される単量体が下記化学式(Ⅱ)で表されることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の圧力増強剤。

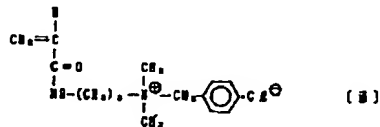


4. (a) の一般式(Ⅰ)で表される単量体が下記一般式(Ⅲ)で表される単量体である特許請求の範囲第1項記載の圧力増強剤。



(式中、 R_1 はH または CH_3 、 R_2 および R_3 は各々炭素原子数1～2のアルキル基、 n は2、3または4の整数、 I^{\ominus} はアニオン性対イオンを表わす。)

5. 一般式(Ⅲ)で表される単量体が下記化学式(Ⅳ)で表されることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の圧力増強剤。



6. (b) の α 、 β -ジカルボン酸がイタコン酸であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の圧力増強剤。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.